

Д. А. Седова, А. В. Хуппеев, С. В. Гриб*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

Научный руководитель – доц., канд. техн. наук С. В. Гриб

*s.v.grib@urfu.ru

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Приведено современное состояние науки в области создания металлических материалов медицинского назначения.

Ключевые слова: металлический биоматериал, системы легирования, 3D-печать.

D. A. Sedova, A. V. Khuppeev, S. V. Grib

PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF LOW MODULUS BIOCOMPATIBLE METAL MATERIALS

Current state of science in the field of medical materials development was given.

Keywords: metallic biomaterial, doping systems, 3D-printing.

Разработка и создание металлических биоматериалов является жизненно необходимой задачей, т. к. данные материалы используются для создания имплантатов, которые заменяют отсутствующую, поврежденную биологическую структуру, воспроизводя ее форму и функцию. С теоретических позиций все материалы, используемые в качестве имплантатов, должны быть совместимы по биомеханическим параметрам, а именно: должны характеризоваться хорошей биологической совместимостью и биологическим сцеплением, обладать высокой коррозионной стойкостью, иметь удовлетворительные механические свойства, такие, например, как модуль Юнга, эквивалентный кости, предел усталости согласно назначенному применению. Когда механические свойства имплантата и кости не соответствуют друг другу, имеет место механическая несовместимость. Если материал имеет более высокую жесткость, чем кость, то это приводит к разрушению кости вокруг имплантата. Таким образом, способность биоматериалов к деформации должна приближаться к характеристикам костной ткани, что и является основной задачей при разработке сплавов медицинского назначения.

В настоящее время существует ограниченный международным стандартом ИСО 5832 ряд металлических материалов, применяемых в качестве биоматериалов и удовлетворяющих перечисленным выше

требованиям: коррозионно-стойкие стали, технически чистый титан, сплавы титана составов Ti6Al4V и Ti6Al7Nb, литых и холоднокованных Co–Cr–Mo и Co–Cr–Ni сплавов [1]. Выбор биоматериала зависит от медицинского предназначения.

Одной из основных проблем металлических материалов медицинского назначения остается сохранение на достаточно высоком уровне значения модуля нормальной упругости по сравнению с модулем упругости кости. В зависимости от ее типа модуль Юнга изменяется от 4 до 30 ГПа, так, для кортикальной кости модуль Юнга колеблется в пределах от 13,8 до 19,4 ГПа при удельном весе компактного вещества от 1,8 до 2,0 г/см³ [2; 3].

Среди конструкционных металлических материалов близкие характеристики по упругим свойствам и плотности (35,2 ГПа, 1,74 г/см³) имеет магний, но он не удовлетворяет биологической совместимости с живыми тканями [1].

Наиболее широко в настоящее время для изготовления имплантатов используются титановые сплавы, которые обладают прекрасной биологической совместимостью, высокой удельной прочностью и наиболее низкими значениями модуля упругости по сравнению с другими металлическими материалами. Так, модуль упругости применяемых в медицине нержавеющей стали 316L (210 ГПа) и сплавов на основе системы Co–Cr (240 ГПа) больше, чем у костной ткани, в 10–15 раз, тогда как для чистого титана разность составляет 5–6 раз (100 ГПа) [2; 3]. Тем не менее для снижения нагрузки на костную ткань требуется дальнейшее снижение модуля упругости биоматериала, что достигается методами оптимального легирования и термического и деформационного воздействия с целью формирования определенного структурного и фазового состояния материала.

Первоначально большое внимание уделялось промышленным ($\alpha+\beta$)-титановым сплавам, таким как Ti6Al4V и Ti6Al7Nb, однако эти сплавы характеризовались высокой степенью биомеханической несовместимости, вследствие их относительно высокого модуля упругости (110–120 ГПа) [4]. Кроме того, эти сплавы высвобождают токсичные ионы ванадия и алюминия в организм человека, что приводит к долгосрочным процессам восстановления. В настоящее время исследования в области создания биоматериалов сфокусированы на разработке многокомпонентных сплавов титана преимущественно на основе метастабильной бета-фазы [5; 6; 8–10], которые обладают более низким модулем нормальной упругости (42–85 ГПа) по сравнению с ($\alpha+\beta$)-титановыми сплавами, а также не содержат токсичные элементы. В частности, разработка металлических биоматериалов на основе системы Ti–Nb–Zr(–Ta) является перспективным направлением в науке [6].

Следует отметить, что в настоящее время значительное внимание уделяется сплавам на основе циркония, который является аналогом титана, нетоксичен и характеризуется более низким модулем упругости (97 ГПа) по сравнению с титаном [10]. Так, в ИМФ НАН Украины разработан сплав *IMP-BAZALM* на основе системы Zr–Ti–Nb, в котором методами термической обработки и пластической деформации удалось получить значение модуля упругости 47 ГПа [11].

Таким образом, можно заключить, что снижение модуля упругости методами легирования и структурообразования ограничено пределом не менее 40 ГПа, что по-прежнему является слишком высоким для костного имплантата значением. Дальнейшее снижение модуля упругости при сохранении приемлемых прочностных характеристик связано, очевидно, с переходом на использование пористых (сетчатых, пенообразных) структур изделия, получаемых методами порошковой металлургии [12; 13] или послойного лазерного сплавления [14; 15] («3D-печать»).

Применение подобных структур позволяет не только снизить модуль упругости биоматериала до требуемых значений порядка 20 ГПа, но и способствует успешному срастанию имплантата и костной ткани. В отличие от сплавов титана, коррозионно-стойкие стали в пористом состоянии не обладают требуемой стойкостью в биологических средах [1]. Для обеспечения максимальной приживляемости, предполагается, что оптимальная пористость металлического биоматериала должна составлять порядка 60 % [16]. Однако пористая структура металла, полученного методом спекания порошков, способствует существенному снижению его прочностных характеристик [17; 18]. Так, увеличение пористости до 32–36 % в чистом титане способствует снижению модуля Юнга до 10–20 ГПа, что соответствует модулю кортикальной кости человека, однако предел текучести (60 МПа) оказался в 2 раза меньше требуемой величины (100–120 МПа). Как заключили авторы [17], для разработки новых металлических пористых биоматериалов необходимо обратить большее внимание на низкомодульные β -сплавы титана.

Таким образом, в настоящее время имеется большое количество исследований по разработке оптимальных систем легирования, по изучению структурных и фазовых состояний низкомодульных титановых сплавов медицинского назначения, методов их получения. Однако работа далека от завершения, так как, во-первых, не достигнут требуемый показатель модуля упругости без потери в прочностных свойствах; во-вторых, не все используемые в исследованных системах легирующие элементы являются биологически нетоксичными, например, в справочнике [19] отмечается, что олово, ванадий, молибден оказывают токсическое действие на организм человека; в-третьих, недостаточно исследованы возможные перспективные для медицины системы легирования, например,

Ti–Zr, Ti–Zr–Nb–Ta и другие, которые не содержат токсичных легирующих элементов.

В этой связи особенно перспективным представляется использование технологии 3D-печати послойным лазерным сплавлением металлических порошков, которая при соответствующей проработке и оптимизации должна позволить объединить высокие прочностные характеристики титановых сплавов, достигнутых легированием и термообработкой, с низким модулем упругости создаваемой пористой конструкции.

Работа выполнена в рамках программы поддержки ведущих университетов РФ в целях повышения их конкурентноспособности № 211 Правительства РФ № 02.А03.21.0006 за содействие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах / В. В. Савич [и др.]. Минск : Беларусь. Навука, 2012. 244 с.
2. Breme J., Leyens C., Peters M. Titanium and its Alloys for Medical Applications // Titanium and Titanium Alloys. Germany. 2003. P. 423–449.
3. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. Томск : STT, 2001. 480 с.
4. Mitsuo Niinomi. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // Science and Technology of Advanced Materials. 2003. № 4. P. 445–4545.
5. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants / M. Geetha [et al.] // Progress in Materials Science. 2008. P. 398–422.
6. Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti–Nb–Zr(–Ta) alloys / L. M. Elias [et al.] // Materials Science and Engineering A. 2006. Vol. 432. P. 108–112.
7. Niinomi Mitsuo. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // Science and Technology of Advanced Materials. 2003. № 4. P. 445–454.
8. Pseudoelastic behaviour of a β Ti–25Nb–3Zr–3Mo–2Sn alloy / D. Kenta [et al.] // Materials Science and Engineering A. 2010. Vol. 527. P. 2246–2252.
9. Abdel-Hady Mochamed, Hinoshita Keita, Moriaga Masahiko. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters // Scripta Materialia. 2006. № 55. P. 477–480.
10. First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys/ Hideaki Ikehata [et al.] // Physical Review B. 2004. № 70 (17). P. 174113.
11. Влияние инициируемого деформацией $\beta \rightarrow \omega$ -превращения на механическое поведение β -сплавов титана и циркония / И. А. Скиба

- [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. 2009. Т. 31, № 11. С. 1573–1587.
12. Nakajima H., Ikeda T., Hyun S.K. Fabrication of Lotus-type Porous Metals and their Physical Properties// Adv. Eng. Mat. 2004. Vol. 6, № 6. P. 377–384.
 13. Novel titanium foam for bone tissue engineering / C.E. Wen [et al.] // J. Mater. Res. 2002. Vol. 17. P. 2633–2639.
 14. Аддитивные технологии и изделия из металла [Электрон. ресурс] / Довбыш В. М. [и др.]. URL: http://nami.ru/uploads/docs/centr_technology_docs/55a62fc89524bAT_metall.pdf (дата обращения 28.09.2016).
 15. Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies / Lawrence E. Murr [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. 2012. Vol.28, Iss.1. P. 1–14.
 16. Porous metal for orthopedics implants [Электрон. ресурс] / Fabrizio Matassi [et al.] // Clin Cases Miner Bone Metab. 2013 May-Aug. Vol. 10(2). P. 111–115. Published online 2013 Oct 11. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3796997/> (дата обращения 30.09.2016).
 17. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering / Ik-Hyun Oh [et al.] // Scripta Materialia. 2003. Vol. 49, Is.12. P. 1197–1202.
 18. Wan X. Effects of alkali and heat treatment on strength of porous Ti35Nb // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2011. Vol. 21, Is. 6. P. 1335–1339.
 19. Эмсли Дж. Элементы. М. : Мир, 1993. 256 с.